

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087838 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/78,
63/80, 69/30, 69/28, 64/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2005/000035

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2005 (24.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 012 579.1 12. März 2004 (12.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BÜHLER AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse, CH-9240
Uzwil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHRISTEL, An-
dreas [CH/CH]; Mettlenstrasse 22D, CH-9524 Zuzwil
(CH). CULBERT, Brent Allan [NZ/CH]; Marktgasse
66, CH-9500 Wil (CH). JÜRGENS, Theodor [DE/CH];
Oswald-Heer-Gasse 9, CH-9244 Niederuzwil (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Bahnhofstrasse,
CH-9240 Uzwil (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer
i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF A PARTLY-CRYSTALLINE POLYCONDENSATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEILKRISTALLINEN POLYKONDENSATES

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of a partly-crystalline polycondensate, in particular, a polyester or a polyamide, whereby a polycondensate prepolymer is firstly produced, which is prepared and formed into granules, by means of a die-face granulating device, with an average diameter of less than 2 mm, said granules being cut at the outlet from the die plate. The degree of crystallisation and the molecular weight are then increased in a solid-phase polycondensation process. For granulation, the polycondensate prepolymer melt is pressed through a die plate with a number of die perforations, preferably arranged on at least one annular track. The cutting is achieved by means of a circulating knife with a liquid jet.

(57) Zusammenfassung: Es handelt sich um ein Verfahren zur Herstellung eines teilkristallinen Polykondensates, insbesondere eines Polyesters oder Polyamides, wobei zunächst eine Polykondensat-Prepolymerschmelze hergestellt wird, die mittels einer "Kopfgranulationsvorrichtung" zu Granulaten mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 2 mm geformt und verfestigt wird, wobei die Granulate am Austritt der Düsenplatte geschnitten werden. Anschliessend werden der Kristallisationsgrad und das Molekulargewicht der Prepolymergranulate in einem Festphasen-Polykondensationsprozess angehoben. Zur Granulation wird die Polykondensat-Prepolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit einer Vielzahl von Düsenlöchern gepresst, die bevorzugterweise auf zumindest einer Ringbahn angeordnet sind. Das Schneiden der Granulate erfolgt mittels eines umlaufenden Messers mittels eines Flüssigkeitsstrahles.



WO 2005/087838 A1



SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung eines teilkristallinen Polykondensates

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines teilkristallinen Polykondensates, insbesondere eines Polyesters oder Polyamides, mit den folgenden Schritten:

- a) Herstellen einer Polykondensat-Prepolymerschmelze;
- b) Formen von Granulaten und Verfestigen der Polykondensat-Prepolymerschmelze mittels einer Granulationsvorrichtung, wobei die Granulate beim Austritt aus einer Düse der Granulationsvorrichtung geschnitten werden;
- c) Anheben des Kristallisationsgrades der Prepolymergranulate; und
- d) Anheben des Molekulargewichtes der Granulate mittels Festphasen-Polykondensation.

Stand der Technik

Die WO 01/42334 (Schiavone) beschreibt ein Verfahren, das die PET-Herstellung so optimiert, dass eine Preform (Vorformling) mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden kann, was durch den Einsatz eines hohen Comonomer-Anteils erreicht wird. Eine Optimierung bezüglich des Partikelherstellprozesses ist jedoch nicht durchgeführt und die Möglichkeit, verbesserte Eigenschaften durch die richtige Wahl der Partikelgrösse zu erzeugen, wird nicht erkannt. Dadurch ist der Prozess limitiert auf Polyethylenterephthalat mit hohem Copolymeranteil, was einerseits einen negativen Einfluss auf die Behandlung in der SSP hat und andererseits den Einsatzbereich des so hergestellten PET limitiert.

Die DE 198 49 485, Geier et al., und die DE 100 19 508, Matthaei et al., beschreiben jeweils Verfahren zur Vertropfung und Kristallisation von Polyestern in einem Tropfturm. Im Tropfturm besteht jedoch die Gefahr, dass einzelne Granulate zusammenprallen und verkleben. Die einzige Möglichkeit, ein solches Verfahren durchzuführen, besteht

darin, die Tropfenabstände so weit zu erhöhen, dass die Granulatkollisionen auf ein akzeptables Mindestmass reduziert werden. Das daraus resultierende Verhältnis der Apparategrösse (Durchmesser der Tropfdüse und des Tropfturms) zum erreichbaren Durchsatz wird so gross, dass für eine Anlage im kommerziellen Massstab eine Vielzahl an kostspieligen Tropftürmen parallel betrieben werden muss.

Die Erfindung

Demgegenüber ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das für eine Vielzahl von Polykondensaten einsetzbar ist, das gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Produkteigenschaften erzielt und mit vereinfachten Techniken wirtschaftlich durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäss Anspruch 1 gelöst, wonach bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäss im Schritt b) Granulate mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 2 mm geformt werden.

Dadurch wird ein ausreichend grosses Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Granulatpartikel gewährleistet, wodurch die Diffusionsmenge pro Zeiteinheit gross wird und ein rascher IV-Anstieg bzw. Molekulargewichtsanstieg des Polykondensates erfolgen kann. Ausserdem lassen sich dadurch Abbaureaktionen des Polykondensates weitgehend unterdrücken.

Vorzugsweise werden im Schritt b) Granulate mit einem mittleren Durchmesser von 0.4 – 1.7 mm, insbesondere von 0.6 – 1.2 mm geformt.

Hierfür kann die Polykondensat-Prepolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit einer Vielzahl von Düsenlöchern gepresst werden, die bevorzugterweise auf zumindest einer Ringbahn angeordnet sind.

Das Schneiden im Granulationsschritt b) kann mittels eines umlaufenden Messers erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt das Schneiden im Granulationsschritt b) mittels eines Fluidstrahles, insbesondere mittels eines Flüssigkeitsstrahles.

Bei dem Polyester handelt es sich um ein Polyethylenterephthalat, ein Polybutylenterephthalat, ein Polyethylennaphthalat oder eines ihrer Copolymere.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Polykondensat-Prepolymerschmelze um eine Polyesterschmelze, insbesondere um die Schmelze eines Polyethylenterephthalats oder eines seiner Copolymere mit einem Polymerisationsgrad analog zu einem IV-Wert von 0.18 bis 0.45dl/g.

Vorzugsweise weisen die Prepolymergranulate beim Eintritt in den Kristallisationsschritt c) eine Kristallinität von weniger als 10% auf.

Der Kristallisationsschritt c) kann in einem Fliessbett oder Wirbelbettreaktor unter Einwirkung eines Fluidisierungsgases erfolgen.

Vorzugsweise lässt man die durchschnittliche Temperatur der Prepolymergranulate (in °C) im Übergang vom Granulationsschritt b) zum Kristallisationsschritt c) nicht unter einen Wert von $1/4$ der Schmelztemperatur T_{mPrP} (in °C) fallen.

Im Granulationsschritt b) kann zum Schneiden eine Flüssigkeit verwendet werden, die grossteils von den Prepolymergranulaten abgetrennt wird, bevor diese dem Kristallisationsschritt c) zugeführt werden, wobei insbesondere Wasser als Flüssigkeit verwendet wird.

Bei dem Polykondensat kann es sich um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handeln, wobei die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96 mol-% aus Terephthalsäure besteht und die Diol-Komponente zu mehr als 94 mol-% oder weniger als 84 mol-% aus Ethylenglykol besteht.

Bei dem Polykondensat kann es sich um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handeln, wobei die Diol-Komponente zu mehr als 98 mol-% aus Ethylenglykol besteht.

Bei dem Polykondensat kann es sich um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handeln, wobei die Dikarbonsäure-Komponente zu 96 mol-% bis 99 mol-% aus Terephthalsäure besteht.

Vorzugsweise erfolgt gleichzeitig mit dem Kristallisationsschritt c) ein Aufheizen auf eine geeignete Temperatur zur Festphasen-Polykondensation.

Es können auch poröse Granulate erzeugt werden, indem man der Prepolymerschmelze, vorzugsweise in Schritt a) und/oder in Schritt b), ein Treibmittel zusetzt.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nun folgenden, nicht einschränkend aufzufassenden Beschreibung.

Polykondensat

Bei dem Polykondensat handelt es sich um ein kristallisierbares, thermoplastisches Polykondensat, wie zum Beispiel Polyamid, Polyester, Polycarbonat oder Polylactid, das durch eine Polykondensationsreaktion unter Abspaltung eines niedermolekularen Reaktionsproduktes gewonnen wird. Dabei kann die Polykondensation direkt zwischen den Monomeren erfolgen oder über eine Zwischenstufe, die anschliessen durch Transesterifikation umgesetzt wird, wobei die Transesterifikation wiederum unter Abspaltung eines niedermolekularen Reaktionsproduktes oder durch Ringöffnungspolymerisation erfolgen kann. Im wesentlichen ist das so gewonnene Polykondensat linear, wobei eine geringe Anzahl an Verzweigungen entstehen kann.

Bei Polyamid handelt es sich dabei um ein Polymer, das durch Polykondensation aus seinen Monomeren, entweder einer Diamin-Komponente und einer Dikarbonsäure-Komponente oder einem bifunktionellen Monomer mit einer Amin- und einer Karbonsäureendgruppe, gewonnen wird.

Bei Polyester handelt es sich dabei um ein Polymer, das durch Polykondensation aus seinen Monomeren, einer Diol-Komponente und einer Dikarbonsäure-Komponente, ge-

wonnen wird. Verschiedene, meist lineare oder zyklische Diol-Komponenten kommen zum Einsatz. Ebenso können verschiedene, meist aromatische Dikarbonsäure-Komponenten zum Einsatz kommen. Anstelle der Dikarbonsäure kann auch ihr entsprechender Dimethylester eingesetzt werden.

Typische Beispiele der Polyester sind Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyethylennaphthalat (PEN) die entweder als Homopolymer oder als Copolymere zum Einsatz kommen.

In einer Ausführung besteht der Polyester aus einem Copolymer des Polyethylenterephthalats wobei entweder:

- die Diol-Komponente zu mehr als 98 mol-% aus Ethylenglykol besteht, oder
- die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96 mol-% aus Terephthalsäure besteht und die Diol-Komponente zu mehr als 94 mol-% oder weniger als 84 mol-% aus Ethylenglykol besteht, oder
- die Dikarbonsäure-Komponente zu 96 mol-% bis 99 mol-% aus Terephthalsäure besteht.

Prepolymerschmelze

Die Polykondensatmonomere werden in einem ersten Schritt in flüssiger Phase zu einem Prepolymer polymerisiert bzw. polykondensiert. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Prepolymerschmelze in einem kontinuierlichen Prozess, wobei auf eine Veresterungsstufe eine Prepolykondensationsstufe folgt. Die im konventionellen Polyesterherstellprozess verwendeten Polykondensationsstufen im Hochviskositätsreaktor (auch Finisher genannt) finden nicht statt (Vergleiche: Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd, 2003; Figur 2.37).

Der dabei erreichte Polymerisationsgrad (DP) liegt noch deutlich unter dem Polymerisationsgrad des Polykondensates nach der nachfolgenden Festphasenbehandlung. Üblicherweise liegt der Polymerisationsgrad des Prepolymer unter 60%, insbesondere unter 50% des Polymerisationsgrades des in der Festphase nachkondensierten Polykonden-

sates. Bevorzugterweise liegt der Polymerisationsgrad des Prepolymer zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 25 und 40.

Bei PET wird ein Polymerisationsgrad analog zu einem IV-Wert von 0.18 bis 0.45dl/g erreicht. Bevorzugt ist bei PET ein IV-Wert zwischen 0.30 und 0.42dl/g. Zur Berechnung des Polymerisationsgrades aus dem IV Wert eines PET wird die Beziehung $DP=155.5 \cdot IV^{1.466}$ aus US 5 532 333, Stouffer et al., verwendet.

Der Prozess findet üblicherweise bei erhöhter Temperatur statt, wodurch das Prepolymer als Prepolymerschmelze anfällt. Die Prepolymerschmelze kann aber auch durch Aufschmelzen eines zuvor verfestigten Prepolymers erzeugt werden. Als Prepolymerschmelze kommen auch Gemische verschiedener Prepolymere in Frage, wobei auch rezyklierte Rohstoffe eingesetzt werden können.

Die Prepolymerschmelze kann verschiedene Additive enthalten, wie zum Beispiel Katalysatoren, Stabilisatoren, farbgebende Additive, reaktive Kettenverlängerungsadditive usw.

Granulation

Bei der Granulation wird die Prepolymerschmelze durch eine Düse mit einer Vielzahl von Öffnungen gepresst und anschliessend geschnitten.

Die Düse besteht vorzugsweise aus zumindest einem Düsenkörper und einer Düsenplatte. Im Düsenkörper wird die Prepolymerschmelze auf die Fläche der Düsenplatte, in der sich die Öffnungen befinden, verteilt, wobei Massnahmen zur gleichmässigen Verteilung, Temperierung und Strömungsgeschwindigkeit getroffen werden. In der Düsenplatte befindet sich eine Vielzahl von Öffnungen (Düsenlöcher), durch die die Prepolymerschmelze fliesst. Die Öffnungsabmessungen sind vielfach konstant für die gesamte Düsenplatte.

Um Unregelmässigkeiten beim Durchströmen der Öffnungen auszugleichen, kann es von Vorteil sein, je nach Position der Öffnungen unterschiedliche Öffnungslängen und

Öffnungsdurchmesser vorzusehen. Die Öffnungen können auf der Einlaufseite aufgeweitet sein. Auf der Austrittsseite ist eine gerade Schnittkante von Vorteil, wobei auch hier eine Aufweitung und/oder Abrundung der Öffnung denkbar ist.

Die Düsenplatte muss ausreichend beheizt (z.B. elektrisch oder mit Wärmeträgermedium) sein, um ein Einfrieren von Prepolymerschmelze und somit Blockieren der Öffnungen zu verhindern. Gleichzeitig soll die Düsenaußenseite isoliert werden, um den Wärmeabfluss zu vermindern.

Die Düsenplatte kann z.B. aus Metall, Keramik oder einer Kombination aus Metall und Keramik bestehen. Die Öffnungen sind üblicherweise rund, können aber auch ein anderes Profil, wie zum Beispiel schlitzförmige Öffnungen darstellen.

Die entstehenden Granulate sind zum Beispiel kugelförmig oder kugelähnlich, linsenförmig oder zylinderförmig. Auch poröse Granulate sind denkbar, zum Beispiel wenn der Prepolymerschmelze ein Treibmittel (Gas oder Gas erzeugendes chemisches Treibmittel) zugesetzt wird.

Die Granulatgröße, gemessen als der mittlere Durchmesser der einzelnen Granulate, soll erfindungsgemäss kleiner als 2mm, bevorzugterweise 0.4 – 1.7mm, insbesondere 0.6 – 1.2mm sein.

Das Schneiden soll erfindungsgemäss am Düsenaustritt erfolgen. Zum Schneiden kann eine umlaufende Schneidvorrichtung wie zum Beispiel ein rotierender Messerkopf verwendet werden. Auf dem Messerkopf sind ein oder mehrere Schneidelemente (z.B. Messer) befestigt, die die aus den Düsenöffnungen austretende Prepolymerschmelze abtrennen. Zwischen der Düsenplatte und den Schneidelementen kann ein geringer Abstand bestehen, um ein ständiges „Schleifen“ der Schneidelemente auf der Düsenplatte zu verhindern. Die Schneidelemente können aus verschiedenen Materialien gefertigt werden, wie zum Beispiel, Metall, Glas oder Keramik, wobei aber Metallmesser bevorzugt sind.

Erfindungsgemäss kann das Scheiden auch durch einen oder mehrere Fluidstrahlen oder Flüssigkeitsstrahlen unter hohem Druck (Wasserstrahl-Schneidesystem, Jet Cutting) erfolgen. Optional kann ein abrasives Schneidmittel zugegeben werden.

Auch eine Kombination von Gasstrahl und Flüssigkeitsstrahl kann als schneidender "Mischfluidstrahl" verwendet werden.

Weiterhin kann das Granulat auch durch Einsatz eines oder mehrerer Laserstrahlen (Laserstrahl-Schneiden oder Laser Cutting) erfolgen.

Die Lochzahl und die Schneidfrequenz müssen je nach dem Durchsatz der angestrebten Granulatgrösse angepasst werden, wobei durch den Einsatz mehrerer Schneidelemente die Schneidfrequenz um ein Vielfaches über der Umlauffrequenz der Schneidvorrichtung liegen kann. Die folgende Tabelle stellt die resultierende starke Abhängigkeit dar:

Granulatgrösse Durchmesser	0.5 mm			1mm			1.5mm			2mm		
Schneidfrequenz [Hz]	40	200	800	40	200	800	40	200	800	40	200	800
Durchsatz pro Loch [kg/(h*Loch)]	0.01	0.06	0.25	0.1	0.5	2	0.33	1.7	6.7	0.8	4	16

Bevorzugt sind Durchsätze von 0.1 – 2 kg/(h*Loch) und Schneidfrequenzen von 80 – 400 Hz.

Um eine Verkleben der geschnittenen Granulate zu verhindern, werden diese sofort von einer Flüssigkeit umgeben. Dazu kann die Granulation in der Flüssigkeit stattfinden, oder die Granulate können in einen Flüssigkeitsring geschleudert werden.

Geeignete Granulationsvorrichtungen sind bekannt unter der Bezeichnung "Kopfgranulation" oder "hot face granulation", "Unterwassergranulation" und "Wasserringgranulation".

Trotz der Verwendung des Begriffs "Wasser" in der Bezeichnung der Granulationseinrichtungen können auch andere Fluide, Fluidgemische, Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemische oder Flüssigkeiten mit gelösten, emulgierten oder suspendierten Substanzen verwendet werden.

Das Fluid bzw. die Flüssigkeit wird üblicherweise zumindest teilweise in einem Kreislauf geführt, in dem die Bedingungen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung) für einen erneuten Einsatz zur Granulation aufrecht erhalten werden.

Durch die Abkühlung wird die Polykondensatschmelze verfestigt. Dies geschieht bevorzugt durch die im Granulationsprozess verwendete Flüssigkeit. Der Einsatz weiterer Kühlmedien oder die Kombination mehrerer Kühlmedien ist jedoch denkbar.

Die Abkühlung kann auf eine Temperatur, die unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polykondensates liegt, erfolgen, was die Lagerung und/oder den Transport der Granulate über einen längeren Zeitraum erlaubt.

Die durchschnittliche Temperatur der Prekondensatgranulate kann aber auch auf einem höheren Niveau gehalten werden, um die Energieeffizienz des Prozesses zu verbessern. Dazu ist es möglich, die Temperatur des Kühlmediums anzuheben und/oder die Verweilzeit im Kühlmedium entsprechend kurz (kleiner als 5 Sekunden, insbesondere kleiner als 2 Sekunden) zu wählen.

Die durchschnittliche Granulattemperatur (in °C) soll dabei oberhalb von $1/4 T_{m_{PP}}$, insbesondere oberhalb $1/3 T_{m_{PP}}$ liegen, wobei $T_{m_{PP}}$ die Schmelztemperatur (in °C) des Polykondensat-Prepolymers bezeichnet.

Während das Prepolymergranulat in Kontakt mit der Flüssigkeit ist, kann eine zumindest teilweise Kristallisation stattfinden. Bevorzugterweise werden die Kontaktbedingungen (Temperatur und Zeit) zwischen Prepolymergranulat und Flüssigkeit so gewählt, dass keine wesentliche Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit im nachfolgenden Festphasen-Polykondensationsprozess auftritt.

Zum Beispiel soll die Kontaktzeit eines PET-Prepolymers in Wasser, bei einer Temperatur zwischen 1 und 25°C unter dem Siedepunkt, nicht mehr als 10 Minuten, bevorzugterweise nicht mehr als 2 Minuten betragen.

Eine Ausführung der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die Kontaktbedingungen so gewählt werden, dass der Kristallisationsgrad der Prepolymergranulate vor dem Eintritt in den nachfolgenden Kristallisationsschritt weniger als 10% beträgt.

Kristallisation

Das Anheben des Kristallisationsgrades der Prepolymergranulate erfolgt nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren. Dazu müssen die Prepolymergranulate bei einer geeigneten Kristallisationstemperatur behandelt werden. Bei der Kristallisation soll zumindest ein Kristallisationsgrad erreicht werden, der eine Behandlung in der nachfolgenden Festphasen-Polykondensation erlaubt, ohne, dass es dort zu Verklebungen oder Klumpenbildungen kommt, und der deutlich über dem Kristallinitätsgrad des durch Abschreckung gekühlten Polykondensates liegt.

Der geeignete Temperaturbereich wird ersichtlich, wenn man die Kristallisationshalbwertszeit ($t_{1/2}$) als Funktion der Temperatur aufzeichnet. Er ist nach oben und unten begrenzt durch die Temperatur, bei der die Kristallisationshalbwertszeit das ungefähr 10-fache der minimalen Kristallisationshalbwertszeit erreicht. Da sehr kurze Kristallisationshalbwertszeiten ($t_{1/2}$) nur schwer bestimmbar sind, wird als Minimalwert $t_{1/2} = 1$ Minute eingesetzt.

Bei PET liegt der Temperaturbereich zwischen 100 und 220°C, und es wird ein Kristallisationsgrad von zumindest 20%, bevorzugterweise von zumindest 30% erreicht.

Nach Erreichen einer Teilkristallisation kann das Granulat auf eine Temperatur ausserhalb des Kristallisationstemperaturbereiches gebracht werden. Ein Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb des Kristallisationsbereiches soll jedoch bevorzugterweise vermieden werden.

Liegt die Temperatur der Prepolymergranulate, nachdem diese von der im Granulationsprozess verwendeten Flüssigkeit getrennt sind, unterhalb der geeigneten Kristallisationstemperatur, so müssen die Prepolymergranulate aufgeheizt werden. Dies kann zum Beispiel über eine beheizte Wand des Kristallisationsreaktors, über beheizte Einbauten im Kristallisationsreaktor, durch Strahlung oder durch das Einblasen eines heissen Prozessgases erfolgen.

Die geeignete Kristallisationszeit ergibt sich aus der Zeit, um das Produkt auf die Kristallisationstemperatur aufzuheizen, plus zumindest der Kristallisationshalbwertszeit bei der gegebenen Temperatur, wobei bevorzugterweise 2 bis 20 Halbwertszeiten zur Aufheizzeit dazugezählt werden, um eine ausreichende Vermischung zwischen kristallinem und amorphem Produkt zu erreichen.

Um ein Verkleben der kristallisierenden Prepolymergranulate zu verhindern, sollen diese relativ zueinander in Bewegung gehalten werden. Dies kann zum Beispiel durch den Einsatz eines Rührwerkes, eines bewegten Behälters oder unter Einwirkung eines Fluidisierungsgases erfolgen.

Besonders geeignete Kristallisationsreaktoren sind Fliessbett- oder Wirbelbettkristallisatoren, da diese nicht zur Staubbildung neigen.

Gleichzeitig mit dem Anheben des Kristallisationsgrades werden auch allfällige Reste der Flüssigkeit aus dem Granulierprozess entfernt.

Wird im Kristallisationsprozess ein Prozessgas im Kreislauf verwendet, so muss diesem genügend Frischgas oder gereinigtes Prozessgas zugesetzt werden, um eine übermässige Anreicherung der Flüssigkeit zu verhindern. Die zur Festphasen-Polykondensation verwendeten Prozessgase können auch im Kristallisationsschritt eingesetzt werden, wobei in den unterschiedlichen Prozessstufen auch unterschiedliche Prozessgase zum Einsatz kommen können.

Festphasen-Polykondensation

Das Molekulargewicht der Polykondensatgranulate wird durch eine Festphasen-Polykondensation auf einen höheren Polymerisationsgrad gebracht, wobei zumindest eine 1.67-fache, insbesondere zumindest eine 2-fache Anhebung des Polymerisationsgrades erfolgt. Bei PET erfolgt eine Erhöhung des IV-Wertes auf zumindest 0.6dl/g, üblicherweise auf zumindest 0.7dl/g.

Die Festphasenpolykondensation erfolgt nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren und umfasst zumindest die Schritte des Aufheizens auf eine geeignete Nachkondensationstemperatur und der Nachkondensationsreaktion. Optional können weitere Schritte zur vorherigen Kristallisation oder nachherigen Kühlung erfolgen. Dabei können sowohl kontinuierliche als auch Batch-Prozesse zum Einsatz kommen, die z.B. in Apparaturen wie Fließbett-, Sprudelbett- oder Festbettreaktoren sowie in Reaktoren mit Rührwerkzeugen oder sich selber bewegenden Reaktoren, wie Drehrohrofen oder Taumeltrockner, stattfinden.

Die Festphasen-Polykondensation kann sowohl bei Normaldruck, bei erhöhtem Druck oder unter Vakuum stattfinden.

In den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, bei denen der Schritt des Aufheizens und der Schritt der Nachkondensationsreaktion durch Einwirkung eines Prozessgases erfolgen, ist die Trennung zwischen dem Schritt des Aufheizens und dem Schritt der Nachkondensationsreaktion dadurch gegeben, dass der Schritt des Aufheizens mit einer hohen Gasmenge ($\text{mg/mp} = 2 - 15$, insbesondere $2.5 - 10$) erfolgt, wodurch sich im wesentlichen die Temperatur des Produktes an die Temperatur des Gases annähert, und dass der Schritt der Nachkondensationsreaktion mit einer niedrigeren Gasmenge ($\text{mg/mp} = 0.1 - 1$, insbesondere $0.3 - 0.8$) erfolgt, wodurch sich im wesentlichen die Temperatur des Gases an die Temperatur des Produktes annähert. Dabei ist mp die Summe aller dem Prozess zugeführter Produktströme, und mg ist die Summe aller dem Prozess zugeführter Gasströme.

Als Prozessgas kommen Luft oder Inertgase wie zum Beispiel Stickstoff oder CO₂ sowie Gemische aus Prozessgasen in Frage. Die Prozessgas können Additive enthalten, die entweder reaktiv auf das zu behandelnde Produkt einwirken oder sich passiv auf dem zu behandelnden Produkt ablagern. Bevorzugterweise wird das Prozessgas zumindest teilweise in einem Kreislauf geführt.

Um eine Beeinträchtigung der Polykondensationsreaktion zu vermindern, kann das Prozessgas von unerwünschten Produkten, insbesondere Spaltprodukten der Polykondensationsreaktionen gereinigt werden. Typische Spaltprodukte wie Wasser, Diole (z.B. Ethylenglykol, Butandiol), Diamine oder Aldehyde (z.B. Acetaldehyd) sollen dabei auf Werte unter 100ppm insbesondere auf Werte unter 10ppm reduziert werden. Die Reinigung kann durch im Stand der Technik bekannte Gasreinigungssysteme wie zum Beispiel katalytische Verbrennungssysteme, Gaswäscher, Adsorptionssysteme oder Kühlfallen erfolgen.

Die geeignete Nachkondensationstemperatur liegt in einem Temperaturbereich, der nach unten begrenzt ist durch eine minimale Reaktionsgeschwindigkeit des Polykondensates und nach oben begrenzt ist durch eine Temperatur, die geringfügig unter der Schmelztemperatur des Polykondensates liegt. Als minimale Reaktionsgeschwindigkeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen, mit der sich der gewünschte Anstieg des Polymerisationsgrades in einem wirtschaftlich vertretbaren Zeitraum erreichen lässt.

Bei PET liegt die Nachkondensationstemperatur im Bereich von 190°C bis 245°C. Die Polykondensationsbedingungen sollen so gewählt werden, dass sich das Granulat anschliessend unter möglichst schonenden Bedingungen zu einem Endprodukt verarbeiten lässt. Die entsprechenden Zusammenhänge für die PET-Herstellung sind zum Beispiel in der Anmeldung PCT/CH03/00686 erläutert, die hiermit mit eingeschlossen wird.

Die geeignete Nachkondensationszeit liegt im Bereich von 2 – 100 Stunden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen Verweilzeiten von 6 – 30 Stunden bevorzugt sind.

Optional kann der Schritt zur Kristallisation und der Schritt des Aufheizens auf eine geeignete Nachkondensationstemperatur gleichzeitig oder zumindest im selben Reaktor erfolgen, wobei der dazu verwendete Reaktor in mehrere Prozesskammern getrennt sein kann, in denen unterschiedliche Prozessbedingungen (z.B. Temperatur und Verweilzeit) vorherrschen können. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Aufheizrate, mit der das Polykondensat in den Nachkondensationstemperaturbereich aufgeheizt wird, ausreichend gross ist, um eine übermässige Kristallisation vor Beginn der Polykondensationsreaktion zu verhindern. Bei PET sollte die Aufheizrate zumindest $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bevorzugterweise zumindest $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ betragen.

Produkt-Herstellung

Nach Abschluss der Festphasen-Polykondensation können die Polykondensate zu verschiedenen Produkten wie zum Beispiel Fasern, Bändern, Folien oder Spritzgussteilen verarbeitet werden.

PET wird zu einem grossen Teil zu Hohlkörpern wie zum Beispiel Flaschen verarbeitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines teilkristallinen Polykondensates, insbesondere eines Polyesters oder Polyamides, bestehend aus den Schritten:
 - a) Herstellen einer Polykondensat-Prepolymerschmelze,
 - b) Formen von Granulaten und Verfestigen der Polykondensat-Prepolymerschmelze mittels einer Granulationsvorrichtung, wobei die Granulate beim Austritt aus der Granulationsvorrichtung geschnitten werden,
 - c) Anheben des Kristallisationsgrades der Prepolymergranulate,
 - d) Anheben des Molekulargewichtes der Granulate mittels Festphasen-Polykondensation,

dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt b) Granulate mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 2 mm geformt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt b) Granulate mit einem mittleren Durchmesser von 0.4 – 1.7 mm, insbesondere von 0.6 – 1.2 mm geformt werden.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensat-Prepolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit einer Vielzahl von Düsenlöchern gepresst wird, die bevorzugterweise auf zumindest einer Ringbahn angeordnet sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schneiden im Granulationsschritt b) mittels eines umlaufenden Messers erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schneiden im Granulationsschritt b) mittels eines Fluidstrahles, insbesondere mittels eines Flüssigkeitsstrahles erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Polyethylenterephthalat, ein Polybutylenterephthalat, ein Polyethylenaphthalat oder eines ihrer Copolymere handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polykondensat-Prepolymerschmelze um eine Polyester-schmelze, insbesondere um die Schmelze eines Polyethylenterephthalats oder eines seiner Copolymere mit einem Polymerisationsgrad analog zu einem IV-Wert von 0.18 bis 0.45dl/g handelt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Prepolymergranulate beim Eintritt in den Kristallisationsschritt c) eine Kristallinität von weniger als 10% aufweisen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationsschritt c) in einem Fliessbett oder Wirbelbettreaktor unter Einwirkung eines Fluidisierungsgases erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Temperatur der Prepolymergranulate (in °C) im Übergang vom Granulationsschritt b) zum Kristallisationsschritt c) nicht unter einen Wert von $\frac{1}{4}$ der Schmelztemperatur $T_{m_{PrP}}$ (in °C) fällt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Granulationsschritt b) zum Schneiden eine Flüssigkeit verwendet wird, die grossteils von den Prepolymergranulaten abgetrennt wird, bevor diese dem Kristallisationsschritt c) zugeführt werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als Flüssigkeit verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polykondensat um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96 mol-% aus Terephthalsäure besteht und die Diol-Komponente zu mehr als 94 mol-% oder weniger als 84 mol-% aus Ethylenglykol besteht.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polykondensat um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Diol-Komponente zu mehr als 98 mol-% aus Ethylenglykol besteht.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polykondensat um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Dikarbonsäure-Komponente zu 96 mol-% bis 99 mol-% aus Terephthalsäure besteht.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mit dem Kristallisationsschritt c) ein Aufheizen auf eine geeignete Temperatur zur Festphasen-Polykondensation erfolgt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass poröse Granulate erzeugt werden, indem man der Prepolymerschmelze, vorzugsweise in Schritt a) und/oder in Schritt b), ein Treibmittel zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH2005/000035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G69/30 C08G69/28 C08G64/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 284 866 B1 (SCHIAVONE ROBERT JOSEPH) 4 September, 2001 (2001-09-04) claims 1,2,3 column 7; line 61 - line 64 example 2	1-17
Y	GB 1 250 690 A (HOECHST -AG) 20 October 1971 (1971-10-20) claims 1,2,5 page 1, column 2, paragraph 2-4 example 1	1-17
Y	US 4 205 157 A (DUH, BEN) 27 May 1980 (1980-05-27) claims 1,10 column 6, line 12 - line 22 column 6, line 63 - column 7, line 6	1-17
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2005

Date of mailing of the international search report

22/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2005/000035

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 204 377 A (FUKAWA ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) claims 1,10 column 15, line 25 - line 52 column 16, line 8 - line 20 column 19, paragraph 1 columns 27,28, line 20 - line 52 examples 9,18,19 -----	1-17
X	US 5 391 694 A (DUH ET AL) 21 February 1995 (1995-02-21) examples 1,S table 1 -----	1,3,6, 8-10,14
A	US 3 586 647 A (ROSS A. KREMER) 22 June 1971 (1971-06-22) the whole document -----	17
Y	DATABASE WPI Week 199627 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-263173 XP002324006 & JP 08 108428 A (TEIJIN KASEI LTD) 30 April 1996 (1996-04-30) abstract -----	1-17
Y	DATABASE WPI Week 200415 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-147807 XP002324007 & JP 2003 301036 A (TEIJIN LTD) 21 October 2003 (2003-10-21) abstract -----	1-17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) & JP 10 114820 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 6 May 1998 (1998-05-06) abstract -----	1-17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 157381 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 17 June 1997 (1997-06-17) abstract -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH2005/000035

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6284866	B1	04-09-2001	AU	1804701 A	18-06-2001
			BR	0016171 A	03-12-2002
			CA	2396787 A1	14-06-2001
			CN	1408000 A	02-04-2003
			EP	1242499 A1	25-09-2002
			JP	2003516442 T	13-05-2003
			MX	PA02005611 A	18-09-2002
			TW	574250 B	01-02-2004
			WO	0142334 A1	14-06-2001
			US	2001034431 A1	25-10-2001
			ZA	200203826 A	14-05-2003
GB 1250690	A	20-10-1971	DE	1804553 A1	27-05-1970
			BE	740713 A	23-04-1970
			FR	2021394 A5	24-07-1970
			NL	6915132 A	27-04-1970
US 4205157	A	27-05-1980	AU	534752 B2	16-02-1984
			AU	5610780 A	09-10-1980
			BE	882560 A1	16-07-1980
			BR	8001835 A	18-11-1980
			CA	1141079 A1	08-02-1983
			DE	3012692 A1	16-10-1980
			FR	2453187 A1	31-10-1980
			GB	2045786 A , B	05-11-1980
			IT	1128104 B	28-05-1986
			JP	55133421 A	17-10-1980
			KR	8302013 A	06-10-1983
US 5204377	A	20-04-1993	JP	2029892 C	19-03-1996
			JP	3068627 A	25-03-1991
			JP	7057793 B	21-06-1995
			JP	1970166 C	18-09-1995
			JP	3059028 A	14-03-1991
			JP	6104721 B	21-12-1994
			JP	2180925 A	13-07-1990
			JP	7057795 B	21-06-1995
			AT	162832 T	15-02-1998
			CA	2000163 A1	27-06-1990
			CA	2170019 A1	28-06-1990
			DE	68928567 D1	05-03-1998
			DE	68928567 T2	27-08-1998
			EP	0403657 A1	27-12-1990
			ES	2054594 A6	01-08-1994
			WO	9007536 A1	12-07-1990
			JP	2546724 B2	23-10-1996
			JP	3223330 A	02-10-1991
			KR	9303022 B1	16-04-1993
			SG	52381 A1	28-09-1998
			RU	2040532 C1	25-07-1995
US 5391694	A	21-02-1995	BR	9407817 A	06-05-1997
			CA	2173988 A1	20-04-1995
			DE	69411577 D1	13-08-1998
			DE	69411577 T2	05-11-1998
			WO	9510557 A1	20-04-1995
			EP	0723562 A1	31-07-1996
			ES	2118440 T3	16-09-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH2005/000035

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5391694	A		JP 3330950 B2	07-10-2002
			JP 9503805 T	15-04-1997
			US 5412063 A	02-05-1995
US 3586647	A	22-06-1971	DE 1925028 A1	15-01-1970
			FR 2012677 A5	20-03-1970
			GB 1239495 A	14-07-1971
JP 8108428	A	30-04-1996	NONE	
JP 2003301036	A	21-10-2003	NONE	
JP 10114820	A	06-05-1998	JP 3325471 B2	17-09-2002
JP 09157381	A	17-06-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH2005/000035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G69/30 C08G69/28 C08G64/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 284 866 B1 (SCHIAVONE ROBERT JOSEPH) 4. September 2001 (2001-09-04) Ansprüche 1,23 Spalte 7, Zeile 61 - Zeile 64 Beispiel 2	1-17
Y	GB 1 250 690 A (HOECHST -AG) 20. Oktober 1971 (1971-10-20) Ansprüche 1,2,5 Seite 1, Spalte 2, Absatz 2-4 Beispiel 1	1-17
Y	US 4 205 157 A (DUH, BEN) 27. Mai 1980 (1980-05-27) Ansprüche 1,10 Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 22 Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 6	1-17
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 204 377 A (FUKAWA ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) Ansprüche 1,10 Spalte 15, Zeile 25 - Zeile 52 Spalte 16, Zeile 8 - Zeile 20 Spalte 19, Absatz 1 Spalten 27,28, Zeile 20 - Zeile 52 Beispiele 9,18,19 -----	1-17
X	US 5 391 694 A (DUH ET AL) 21. Februar 1995 (1995-02-21) Beispiele 1,S Tabelle 1 -----	1,3,6, 8-10,14
A	US 3 586 647 A (ROSS A. KREMER) 22. Juni 1971 (1971-06-22) das ganze Dokument -----	17
Y	DATABASE WPI Week 199627 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-263173 XP002324006 & JP 08 108428 A (TEIJIN KASEI LTD) 30. April 1996 (1996-04-30) Zusammenfassung -----	1-17
Y	DATABASE WPI Week 200415 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-147807 XP002324007 & JP 2003 301036 A (TEIJIN LTD) 21. Oktober 2003 (2003-10-21) Zusammenfassung -----	1-17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 10, 31. August 1998 (1998-08-31) & JP 10 114820 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 6. Mai 1998 (1998-05-06) Zusammenfassung -----	1-17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 157381 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 17. Juni 1997 (1997-06-17) Zusammenfassung -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6284866	B1	04-09-2001	AU	1804701 A	18-06-2001
			BR	0016171 A	03-12-2002
			CA	2396787 A1	14-06-2001
			CN	1408000 A	02-04-2003
			EP	1242499 A1	25-09-2002
			JP	2003516442 T	13-05-2003
			MX	PA02005611 A	18-09-2002
			TW	574250 B	01-02-2004
			WO	0142334 A1	14-06-2001
			US	2001034431 A1	25-10-2001
ZA	200203826 A	14-05-2003			
GB 1250690	A	20-10-1971	DE	1804553 A1	27-05-1970
			BE	740713 A	23-04-1970
			FR	2021394 A5	24-07-1970
			NL	6915132 A	27-04-1970
US 4205157	A	27-05-1980	AU	534752 B2	16-02-1984
			AU	5610780 A	09-10-1980
			BE	882560 A1	16-07-1980
			BR	8001835 A	18-11-1980
			CA	1141079 A1	08-02-1983
			DE	3012692 A1	16-10-1980
			FR	2453187 A1	31-10-1980
			GB	2045786 A ,B	05-11-1980
			IT	1128104 B	28-05-1986
			JP	55133421 A	17-10-1980
			KR	8302013 A	06-10-1983
US 5204377	A	20-04-1993	JP	2029892 C	19-03-1996
			JP	3068627 A	25-03-1991
			JP	7057793 B	21-06-1995
			JP	1970166 C	18-09-1995
			JP	3059028 A	14-03-1991
			JP	6104721 B	21-12-1994
			JP	2180925 A	13-07-1990
			JP	7057795 B	21-06-1995
			AT	162832 T	15-02-1998
			CA	2000163 A1	27-06-1990
			CA	2170019 A1	28-06-1990
			DE	68928567 D1	05-03-1998
			DE	68928567 T2	27-08-1998
			EP	0403657 A1	27-12-1990
			ES	2054594 A6	01-08-1994
			WO	9007536 A1	12-07-1990
			JP	2546724 B2	23-10-1996
			JP	3223330 A	02-10-1991
			KR	9303022 B1	16-04-1993
			SG	52381 A1	28-09-1998
			RU	2040532 C1	25-07-1995
US 5391694	A	21-02-1995	BR	9407817 A	06-05-1997
			CA	2173988 A1	20-04-1995
			DE	69411577 D1	13-08-1998
			DE	69411577 T2	05-11-1998
			WO	9510557 A1	20-04-1995
			EP	0723562 A1	31-07-1996
			ES	2118440 T3	16-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5391694	A	JP 3330950 B2	07-10-2002
		JP 9503805 T	15-04-1997
		US 5412063 A	02-05-1995
US 3586647	A 22-06-1971	DE 1925028 A1	15-01-1970
		FR 2012677 A5	20-03-1970
		GB 1239495 A	14-07-1971
JP 8108428	A 30-04-1996	KEINE	
JP 2003301036	A 21-10-2003	KEINE	
JP 10114820	A 06-05-1998	JP 3325471 B2	17-09-2002
JP 09157381	A 17-06-1997	KEINE	